

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

REC'D 23 FEB 1999

WIPO

PCT

FR 99/00240

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 12 FEV. 1999

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE

26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION, [REDACTED]

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

cerfa
N° 55 -1328

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☒

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

DATE DE REMISE DES PIÈCES 11.02.98 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 98 01805- DÉPARTEMENT DE DÉPÔT 99 DATE DE DÉPÔT 11/2/98		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Catherine WATTREMEZ RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle 25, quai Paul Doumer 92408 COURBEVOIE CEDEX FRANCE n° du pouvoir permanent R 98026 /CW références du correspondant 01.47.68.15.02 téléphone	
2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> demande initiale <input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n° date		Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Titre de l'invention (200 caractères maximum) ASSOCIATION A BASE DE MICROFIBRILLES ET DE PARTICULES MINÉRALES, PRÉPARATION ET UTILISATIONS	
3 DEMANDEUR (S) n° SIREN 6 4 2 0 1 4 5 2 6 code APE-NAF Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination RHODIA CHIMIE Nationalité (s) FRANÇAISE Adresse (s) complète (s) 25, quai Paul Doumer 92408 COURBEVOIE CEDEX FRANCE		Forme juridique Pays FRANCE	
En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/>			
4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée			
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission			
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE pays d'origine numéro date de dépôt nature de la demande			
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date			
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire - n° d'inscription) Catherine WATTREMEZ		SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI	

n° 79-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI



BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9801805

R 98026

TITRE DE L'INVENTION :

**ASSOCIATION A BASE DE MICROFIBRILLES ET DE PARTICULES
MINERALES, PREPARATION ET UTILISATIONS**

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

**RHODIA CHIMIE
25, quai Paul Doumer
92408 COURBEVOIE CEDEX**

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

**AMICHE Frédéric
8, avenue du Bois de la Marche
92420 VAUCRESSON
FRANCE**

**BOMAL Yves
43, rue Duhesme
75018 PARIS
FRANCE**

**LADOUCE Laurence
112, avenue Général M. Bizot
75012 PARIS
FRANCE**

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Le 3 mars 1998

Catherine WATTREMEZ

ASSOCIATION A BASE DE MICROFIBRILLES ET DE PARTICULES MINERALES, PREPARATION ET UTILISATIONS

La présente invention a pour objet une association, se présentant sous forme sèche, et comprenant d'une part des microfibrilles et d'autre part des particules minérales.

La présente invention concerne de même un mode de préparation ainsi que l'utilisation d'une telle association dans des compositions comprenant des polymères.

Par polymères, on entend désigner à la fois des polymères ou copolymères dont les élastomères, les polymères thermoplastiques, leurs alliages ou leurs mélanges.

L'utilisation de fibres dans des compositions à base d'élastomères est connue mais reste peu développée. En effet, si l'introduction de fibres courtes, telles que des fibres Santoweb®, dans de telles compositions permet d'améliorer la rigidité du matériau additivé, elle en affecte néanmoins les résistances à la rupture et à la fatigue. Ainsi, on ne peut atteindre un compromis de propriétés satisfaisant.

Récemment, on a pensé préparer des compositions à base d'élastomères renfermant des fibres de plus petite taille, comme la pulpe de Kevlar comprenant des fibres partiellement défibrillées. Dans ce cas, les propriétés de rigidité sont améliorées par rapport à celles obtenues avec des fibres courtes, notamment pour ce qui a trait aux propriétés ultimes du matériau. Néanmoins, il semble que la résistance à la fatigue soit altérée. En outre, il existe un problème de redispersion de ces fibrilles au sein de la composition d'élastomères, qui rend obligatoire leur incorporation dans la composition alors que cette dernière se trouve sous la forme d'un latex. Par conséquent, il est possible d'améliorer le compromis de propriétés en changeant la morphologie des fibres utilisées ; mais dans ce cas, on se trouve confronté à un problème de redispersion de ces fibres au sein de la matrice polymérique.

La présente invention a pour objet une association particulière, comprenant des microfibrilles, qui soit aisément dispersable dans des compositions de polymères, dont les élastomères ou les polymères thermoplastiques, quelle que soit la forme dans laquelle ces compositions se trouvent (latex ou non).

En outre, et cela constitue un avantage considérable de la présente invention, les compositions ainsi additivées présentent des propriétés mécaniques très surprenantes. En effet, d'une part, on constate une augmentation significative du module et de la contrainte, de préférence entre environ 50 à 300 % de déformation. D'autre part, contrairement à ce que l'on était en droit de s'attendre, dans ce cas, les propriétés ultimes du matériau ainsi additivé, telle que la résistance à la rupture par exemple, ne sont pas altérées.

Ainsi, la présente invention a pour objet une association se présentant sous forme sèche, et comprenant des microfibrilles dont le diamètre est inférieur à 0,8 μm , et des particules minérales.

5 Un autre objet de la présente invention est constitué par un procédé de d'obtention de cette association, consistant à préparer une suspension comprenant les microfibrilles et les particules minérales, que l'on sèche ensuite.

La présente invention a de même pour objet l'utilisation de l'association selon l'invention dans les polymères, en particulier dans les élastomères et les polymères thermoplastiques, leurs alliages ou leurs mélanges.

10 Enfin, l'invention concerne les articles à base de polymères comprenant l'association selon l'invention.

Il a été trouvé de manière totalement inattendue qu'une association à base de microfibrilles telles que définies ci-dessus, combinées à des particules minérales, pouvait être incorporée facilement et de manière homogène dans des formulations à
15 base d'élastomères ou de polymères.

En effet, l'association selon invention est très facile de mise en oeuvre, étant donné le fait qu'elle se trouve sous une forme sèche, c'est-à-dire solide, et plus particulièrement sous forme d'objets individualisés (poudre, billes sensiblement sphériques, granulés). De plus, l'association peut être incorporée dans une
20 composition de polymères, pour laquelle ledit polymère se trouve indifféremment sous forme de polymère en masse, ou sous forme d'une solution ou d'une suspension.

Mais d'autres avantages et caractéristiques de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description, des exemples et de la figure qui vont suivre.

25 A noter que la figure annexée représente l'évolution du module sécant en fonction de la déformation, d'une composition d'élastomère vulcanisé comprenant l'association selon l'invention, et d'une composition à base d'élastomère vulcanisé ne comprenant que des particules minérales.

Comme cela a été indiqué auparavant, l'association selon l'invention comprend
30 des microfibrilles présentant un diamètre inférieur à 0,8 μm . Plus particulièrement, les microfibrilles mises en oeuvre ont un diamètre inférieur à 0,8 μm et présentent en outre un rapport longueur/diamètre (appelé aussi facteur de forme) supérieur ou égal à 15, plus particulièrement supérieur ou égal à 20, de préférence supérieur ou égal à 100.

De manière avantageuse, les microfibrilles présentent un diamètre inférieur à
35 0,5 μm , plus particulièrement inférieur à 0,1 μm et de préférence inférieur à 0,05 μm .

Le facteur de forme est supérieur ou égal à 15, plus particulièrement supérieur ou égal à 20, de préférence supérieur ou égal à 100.

D'après un mode de réalisation encore plus préféré de l'invention, les microfibrilles présentent un diamètre compris entre 0,5 et 10 nm. Plus particulièrement, le diamètre est compris entre 2 et 4 nm. Le facteur de forme est supérieur ou égal à 15, plus particulièrement supérieur ou égal à 20, de préférence supérieur ou égal à 100.

Les sources de microfibrilles sont très variées.

Selon une première possibilité, elles sont choisies parmi les microfibrilles céramiques. Par exemple, on peut citer les microfibrilles de carbure de silicium, de nitrure de silicium, de nitrure de bore. Conviennent aussi les fibres d'amiante, de titanate ou d'alumine.

Selon une deuxième possibilité, il est possible de mettre en oeuvre des microfibrilles organiques, comme par exemple des microfibrilles d'alcool polyvinylique ou encore de polyamide.

Selon une troisième possibilité, les microfibrilles entrant dans l'association selon l'invention sont des microfibrilles de cellulose. Celles-ci peuvent être d'origine végétale, comme la cellulose issue de parenchyme végétal ; d'origine bactérienne ; ou encore d'origine animale, comme la cellulose telle que la tunicine, obtenue à partir d'animaux marins.

Selon une variante particulièrement intéressante de l'invention, l'association comprend des microfibrilles de cellulose essentiellement amorphes. Par essentiellement amorphes, on désigne des microfibrilles présentant un taux de cristallinité inférieur ou égal à 50 %. De préférence, ce taux est inférieur à 50 %, plus particulièrement supérieur ou égal à 15 et inférieur à 50 %.

Les microfibrilles de cellulose mises en oeuvre dans la présente invention sont plus particulièrement issues de cellules constituées d'au moins 80% en poids de parois primaires. De préférence, la quantité de parois primaires est d'au moins 85 % en poids.

On a de telles caractéristiques notamment avec des cellules de parenchyme. La pulpe de betterave sucrière, les citrus comme les citrons, les oranges, les pamplemousses, et la plupart des fruits et des légumes constituent des exemples de parenchyme.

Par ailleurs, les microfibrilles de cellulose sont, selon une variante particulièrement avantageuse, chargées en surface en acides carboxyliques et en polysaccharides acides, seuls ou en mélange.

Par acides carboxyliques, on entend les acides carboxyliques simples, ainsi que leurs sels. Ces acides sont de préférence choisis parmi les acides uroniques. Plus particulièrement, lesdits acides uroniques sont plus particulièrement l'acide galacturonique, l'acide glucuronique.

En tant que polysaccharides acides, on peut citer les pectines, qui sont plus particulièrement des acides polygalacturoniques. Ces polysaccharides acides peuvent être présents en mélange avec des hémicelluloses.

Il est à noter que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en mettant en oeuvre des microfibrilles de cellulose qui ne possèdent pas de telles charges en surface, comme celles obtenues selon le procédé décrit dans le brevet EP 102 829. Par ailleurs, il serait tout aussi envisageable de mettre en oeuvre des microfibrilles de cellulose de ce type, mélangées à des acides carboxyliques et/ou polysaccharides acides tels que décrits ci-dessus.

Selon une autre possibilité, les microfibrilles de cellulose peuvent être mélangées à au moins un acide choisi parmi les acides dithiopropionique, tétrathiopropionique ou mercaptopropionique.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention, les microfibrilles de cellulose sont obtenues en mettant en oeuvre le traitement qui va être décrit ci-dessous. Plus particulièrement, ce traitement est effectué sur de la pulpe de végétaux à parois primaires, comme par exemple de la pulpe de betterave après que celle-ci a subi une étape d'extraction préalable du saccharose, selon les méthodes connues de la technique.

Ce procédé consiste donc à mettre en oeuvre les étapes suivantes :

(a) première extraction acide ou basique, à l'issue de laquelle on récupère un premier résidu solide,

(b) éventuellement seconde extraction effectuée dans des conditions alcalines du premier résidu solide, à la suite de quoi, est récupéré un second résidu solide,

(c) lavage du premier ou du second résidu solide,

(d) éventuellement blanchiment du résidu lavé,

(e) dilution du troisième résidu solide obtenu à l'issue de l'étape (d) de manière à obtenir un taux de matières sèches compris entre 2 et 10 % en poids,

(f) homogénéisation de la suspension diluée.

Il est à noter que ce procédé a été décrit en détails dans la demande de brevet européen EP 726 356 déposée le 07/02/96, on pourra donc s'y référer si nécessaire. L'exemple 20 de ce texte donne notamment un mode de préparation de suspension de microfibrilles de cellulose essentiellement amorphes particulièrement avantageuses.

Les microfibrilles de cellulose entrant dans l'association selon l'invention peuvent être employées sous la forme d'une suspension directement issue du procédé ci-dessus.

Il est de même possible d'employer des microfibrilles de cellulose se trouvant sous une forme sèche, puis de les redisperser avant de les mettre en contact avec les particules minérales.

Notons que dans ce cas, par forme sèche, on désigne des microfibrilles de cellulose présentant une teneur en matières sèches d'au moins 40 % en poids. Plus particulièrement, la teneur en matières sèches est d'au moins 60 %, de préférence, elle est d'au moins 70 % en poids.

- 5 Dans le cas où les microfibrilles de cellulose sont employées sous une forme sèche, elles sont de préférence associées à au moins un additif choisi parmi la cellulose carboxylée, les polysaccharides naturels, les polyols.

La cellulose carboxylée employée comme additif est, plus particulièrement, de la cellulose carboxyméthylée. La cellulose est un polymère constitué d'unités monomériques de glucose. Le groupement carboxylé est introduit de manière connue en soi, en faisant réagir l'acide chloro-acétique avec la cellulose. Le degré de substitution correspond au nombre de groupements carboxyméthylés par unité de glucose. Le degré théorique maximal est de 3. Le degré de substitution de la cellulose carboxyméthylée peut être soit inférieur ou égal à 0,95 (bas degré de substitution), soit supérieur à 0,95 (haut degré de substitution). Il est tout à fait envisageable de mettre en oeuvre des microfibrilles de cellulose comprenant à la fois les deux catégories de cellulose carboxyméthylée.

L'additif peut aussi être un polysaccharide naturel. Ce dernier peut être d'origine bactérienne, animale ou végétale. Les polysaccharides sont des polymères comprenant des unités osidiques. De préférence, on met en oeuvre des polysaccharides se trouvant sous une forme anionique ou non ionique.

Parmi les polysaccharides anioniques convenables, on peut mentionner sans intention de s'y limiter, la gomme xanthane, les succinoglycanes, les carraghénanes, les alginates ; la gomme xanthane étant préférée.

25 A titre de polysaccharides non ioniques, on peut citer par exemple les galactomannanes comme la gomme de guar, la gomme de caroube. Convient aussi l'amidon et ses dérivés non ioniques, de même que les dérivés non ioniques de la cellulose.

30 Parmi les polyols convenables, on peut citer tout particulièrement les alcools polyvinyliques, les polyalkylène glycols (polyéthylène glycol, polypropylène glycol, mélange et copolymères).

Les microfibrilles, si elles sont additivées, peuvent en outre, éventuellement comprendre au moins un co-additif choisi parmi :

- les monomères ou oligomères osidiques,
- 35 - les composés de formule $(R^1R^2N)COA$, formule dans laquelle R^1 ou R^2 , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_{10} , de préférence en C_1-C_5 . A représente l'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{10} , de préférence en C_1-C_5 , ou encore le groupement R^1R^2N avec R^1 , R^2 , identiques ou

différents, représentant l'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₁₀, de préférence en C₁-C₅,

- les tensioactifs cationiques ou amphotères, ces co-additifs pouvant être utilisés seuls ou en mélange.

- 5 Parmi les monomères ou oligomères osidiques, on peut citer tout particulièrement et sans intention de se limiter, le sorbitol, le saccharose, le fructose.

En ce qui concerne les composés du type (R¹R²N)COA, on préfère utiliser les composés comprenant deux fonctions amides. De préférence on utilise l'urée.

- 10 Parmi les tensioactifs cationiques, on peut citer les dérivés cationiques d'ammonium quaternaires, comme par exemple les dérivés cationiques d'imidazoline, les halogénures d'alkyltriméthylammonium, de dialkyldiméthylammonium, d'alkyldiméthyl-benzylammonium, d'alkyldiméthyléthylammonium, les Esters Quat.

- 15 Parmi les tensioactifs amphotères, on peut citer sans intention de se limiter, les dérivés amphotères d'alkylpolyamines, les alkylbétaines, les alkyléthylbétaines, les alkylamidopropylbétaines, les alkylamidopropyl-diméthylbétaines, les alkyltriméthyl-sulfobétaines, les dérivés d'imidazoline tels que les alkylamphoacétates, alkylamphodiacétates, alkylamphopropionates, alkylamphodipropionates, les alkylsulfatines ou les alkylamidopropyl-hydroxysulfatines, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines, ces composés pouvant être utilisés seuls
20 ou en mélange.

- Les teneurs en additif et en co-additif, si ce dernier est présent, peuvent varier dans de larges limites. Cependant, on préfère que les teneurs totales en additif et en co-additif ne soient pas plus élevées que 50 % en poids par rapport aux microfibrilles de cellulose, aux additifs et éventuellement aux co-additifs. De préférence, les teneurs
25 sont inférieures ou égales à 30 % en poids par rapport au poids de microfibrilles de cellulose, d'additif et éventuellement de co-additif.

Mais les caractéristiques de telles microfibrilles de cellulose se présentant sous forme sèche, ainsi que leur préparation sont décrites dans les demandes WO 98/02486 et WO 98/02487, auxquelles on pourra se référer pour plus de détails.

- 30 Il est de même envisageable de mettre en oeuvre des microfibrilles de cellulose ayant fait l'objet d'un traitement de surface.

- Ainsi, à titre d'exemple, on peut citer le procédé décrit dans WO 97/12917. Il y est décrit des microfibrilles de cellulose caractérisées par le fait qu'au moins 25 % en nombre des fonctions hydroxyles présentes à la surface de celles-ci sont estérifiées
35 par au moins un composé organique comprenant au moins une fonction pouvant réagir avec les groupes hydroxyles de la cellulose.

Le procédé de préparation de telles microfibrilles à surface modifiée consiste à (a) disperser les microfibrilles de cellulose dans un milieu liquide et non destructurant

de la microfibrille de cellulose, (b) ajouter dans la dispersion un agent estérifiant des fonctions hydroxyles de la cellulose, et éventuellement un catalyseur et/ou un activateur de la réaction d'estérification, (c) arrêter la réaction d'estérification après obtention du degré d'estérification souhaité, (d) extraire les microfibrilles partiellement estérifiées de la dispersion.

L'agent d'estérification est plus particulièrement un composé organique choisi dans le groupe comprenant les anhydrides ou halogénure d'acide acétique, propionique, butyrique, acrylique, méthacrylique et les acides correspondants. Il pourrait de même être envisageable de mettre en oeuvre un tel procédé avec au moins un acide choisi parmi les acides dithiopropionique, tétrathiopropionique ou mercaptopropionique.

Le catalyseur de la réaction d'estérification est choisi dans le groupe comprenant les catalyseurs basiques et les catalyseurs acides, et plus particulièrement les acides minéraux, organiques et les amines tertiaires.

Il est de même possible de mettre en oeuvre des microfibrilles, et notamment des microfibrilles de cellulose, traitées en surface de telle sorte qu'elles portent un revêtement de polypyrrole. Le procédé comprend les étapes suivantes : (a) on met en contact dans l'eau distillée, une suspension colloïdale de microfibrilles, du pyrrole, du chlorure ferrique, (b) on laisse réagir à une température comprise entre 5°C et la température ambiante, (c) on lave les solides obtenus et l'on disperse dans l'eau au moyen d'ultrasons les solides résultants. Ce procédé a notamment été décrit dans la demande européenne EP 783 015.

Bien évidemment, on ne sortirait pas du cadre de la présente invention, en mettant en oeuvre des microfibrilles de différents types.

Les microfibrilles ainsi définies, sont donc associées à des particules minérales.

La granulométrie des particules minérales varie dans un large domaine. Cependant, on met en oeuvre des particules qui, lors de l'utilisation de l'association dans la matrice polymère, permettent d'obtenir des particules dispersées d'une taille moyenne comprise entre 3 nm et 10 µm, et de préférence entre 3 nm et 5 µm.

Selon une première variante, les particules minérales sont choisies parmi les oxydes ou hydroxydes d'éléments des colonnes IIA, IIB, IIIB, IVA, IVB, VB de la classification périodique des éléments (parue dans le Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France, N°1, Janvier 1966), de préférence le titane, l'aluminium, le silicium, le zinc, le calcium, le magnésium, ou leurs combinaisons. Comme combinaisons possibles, on peut citer notamment le mica, les silicoaluminates comme les argiles, telles que le kaolin, par exemple.

Ces particules sont des produits bien connus et commercialisés.

Il est à noter que celles-ci peuvent être mises en oeuvre à partir d'une forme sèche que l'on redisperse avant ou lors de leur utilisation pour préparer l'association selon l'invention. On peut de même utiliser des suspensions directement issues du procédé de préparation desdites particules minérales, généralement mettant en oeuvre
 5 une étape de précipitation. Opérer de la sorte permet de s'affranchir de l'étape de redispersion des particules.

Ainsi, il est tout à fait envisageable de mettre en contact les microfibrilles avec une suspension de particules d'oxydes, après ladite étape de précipitation, ou bien après l'étape de filtration et de remise en suspension (délitage mécanique ou
 10 chimique).

Il est de même possible d'employer des oxydes ou hydroxydes ayant subi un traitement à haute température (calcination). Dans ce cas, les microfibrilles sont introduites après cette étape de calcination, afin d'éviter toute dégradation de ces dernières.

15 Selon une deuxième variante, les particules minérales sont choisies parmi les carbonates, hydrogénocarbonates, phosphates de métaux alcalins ou alcalino-terreux. De préférence, on met en oeuvre des composés de métaux alcalino-terreux, et plus particulièrement des composés du calcium et du magnésium.

Une troisième variante est constituée par des particules minérales choisies parmi
 20 les composés du cérium, tels que les sulfures, les oxydes, entre autres.

Bien évidemment, on ne sortirait pas du cadre de la présente invention en utilisant plusieurs types de particules minérales dans l'association selon l'invention. On ne sortirait pas non plus du cadre de l'invention, en mettant en oeuvre des particules organiques, c'est-à-dire contenant du carbone dans leur molécule, recouvertes par au
 25 moins un composé correspondant au trois variantes précitées.

Selon un mode de réalisation particulier de la présente invention, on met en oeuvre des particules minérales présentant une surface spécifique BET supérieure à $30 \text{ m}^2/\text{g}$, plus particulièrement comprise entre 50 et $400 \text{ m}^2/\text{g}$. Il est à noter que la surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de Brunauer-Emmet-Teller,
 30 décrite dans "The Journal of the American Society", Vol. 60, page 309, Février 1938 et correspondant à la norme NF T 45007 (Novembre 1987). De préférence, les particules mises en oeuvre dans l'invention présentent une surface spécifique comprise entre 80 et $250 \text{ m}^2/\text{g}$. Un mode de réalisation particulièrement avantageux, consiste à mettre en oeuvre des particules minérales choisies parmi les oxydes/hydroxydes présentant une
 35 surface spécifique dans le domaine indiqué auparavant. Selon un mode de réalisation encore plus avantageux de l'invention, les particules minérales sont choisies parmi la silice précipitée, plus particulièrement présentant une surface spécifique comprise entre 110 et $230 \text{ m}^2/\text{g}$, et par exemple entre 140 et $220 \text{ m}^2/\text{g}$.

Par ailleurs, des particules minérales ayant fait l'objet d'un traitement de surface préalable, total ou partiel, peuvent être mises en oeuvre. A titre d'exemple, on peut citer les traitements de surface effectués sur du dioxyde de titane par de la silice ou un silicoaluminate, ou encore le traitement effectué sur de la silice par du polyéthylène glycol. On peut de même citer le traitement partiel de la surface de particules de carbonate de calcium avec un acide carboxylique.

La quantité de microfibrilles dans l'association est d'une manière avantageuse comprise entre 0,1 et 100 g, plus particulièrement entre 1 et 10 g, par rapport à 100 g de particules minérales. De préférence, une telle teneur est comprise entre 2 et 5 g pour 100 g de particules minérales.

Dans le cas où les microfibrilles comprennent des additifs ou co-additifs, les gammes indiquées ci-dessus restent valables, à ceci près qu'il s'agit de la teneur totale en microfibrilles et en additifs et co-additifs.

Un procédé de préparation de composition selon l'invention va maintenant être décrit. Il consiste à préparer une suspension comprenant les microfibrilles et les particules minérales précitées, que l'on sèche ensuite.

Ainsi, dans une première étape, on prépare une suspension comprenant les microfibrilles, éventuellement en présence d'additifs ou de co-additifs, et les particules minérales.

Classiquement, on prépare une suspension dans l'eau. Cependant, il est possible de remplacer en tout ou partie l'eau par un liquide dispersant, inerte vis-à-vis des particules minérales et des microfibrilles, de préférence ne les solubilisant pas. En outre, on choisit ce dispersant de manière à ce qu'il soit compatible avec les conditions de séchage de la suspension. On peut utiliser plus particulièrement des alcools tels que l'éthanol, le méthanol.

Habituellement, la teneur en matières sèches de la suspension ainsi obtenue, comprenant les microfibrilles et les particules minérales, est comprise entre 10 et 40 % en poids.

Bien que cela ne soit pas obligatoire, il peut être préférable de mettre en oeuvre une étape d'homogénéisation, de broyage humide, ou de tout traitement permettant une désagglomération des particules et microfibrilles, comme les ultrasons par exemple.

En outre, il peut être avantageux d'introduire dans la suspension un stabilisant. A ce titre, on peut citer les hydrocolloïdes.

Une fois la suspension obtenue, on effectue un séchage de cette dernière.

Tout moyen classique peut être employé dans la mesure où la température atteinte par l'association durant le séchage, n'entraîne pas de dégradation des éléments qui la constituent.

A titre d'illustration, le séchage est effectué dans des conditions telles que la température atteinte par l'association microfibrilles/particules minérales, est comprise entre la température ambiante et une température inférieure à 170°C, plus particulièrement inférieure à 150°C et de préférence, inférieure à 120°C.

5 Le séchage est généralement réalisé sous air, mais il est possible de le réaliser sous une atmosphère inerte (azote, gaz rares).

Ainsi, on peut sécher la suspension dans tout type d'appareil connu, comme les fours sur tapis roulant, à induction ou non, radiatifs ou non, des fours rotatifs, des lits fluidisés ou encore des lyophilisateurs.

10 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on peut effectuer le séchage par atomisation, c'est à dire par pulvérisation de la suspension dans une atmosphère chaude (spray-drying). L'atomisation peut être réalisée au moyen de tout pulvérisateur connu en soi, par exemple par une buse à pression liquide, ou autre. On peut également utiliser des atomiseurs dits à turbine. Sur les diverses techniques de
15 pulvérisation susceptibles d'être mises en oeuvre dans le présent procédé, on pourra se référer notamment à l'ouvrage de base de MASTERS intitulé "SPRAY-DRYING" (deuxième édition, 1976, Editions George Godwin - London).

On notera que l'on peut également mettre en oeuvre l'opération de séchage par atomisation au moyen d'un réacteur "flash", par exemple du type décrit notamment
20 dans les demandes de brevet français n° 2 257 326, 2 419 754 et 2 431 321. Dans ce cas, les gaz traitants (gaz chauds) sont animés d'un mouvement hélicoïdal et s'écoulent dans un puits-tourbillon. Le mélange à sécher est injecté suivant une trajectoire confondue avec l'axe de symétrie des trajectoires hélicoïdales desdits gaz, ce qui permet de transférer parfaitement la quantité de mouvement des gaz au
25 mélange à traiter. Les gaz assurent ainsi en fait une double fonction : d'une part la pulvérisation, c'est à dire la transformation en fines particules, du mélange initial, et d'autre part le séchage des particules obtenues. Par ailleurs, le temps de séjour extrêmement faible (généralement inférieur à 1/10 de seconde environ) des particules dans le réacteur présente pour avantage, entre autres, de limiter d'éventuels risques
30 de surchauffe par suite d'un contact trop long avec les gaz chauds. En ce qui concerne le réacteur flash mentionné plus haut, on pourra notamment se référer à la figure 1 de la demande de brevet français 2 431 321.

A l'issue de cette étape, on obtient l'association selon l'invention, se présentant sous forme sèche (solide). Il est à noter que l'association peut présenter une teneur
35 résiduelle en eau ou liquide dispersant. Cette teneur résiduelle est telle que l'aspect de particules individualisées de l'association soit conservé. Elle dépend par conséquent fortement de la nature de chacun des éléments constituant de l'association. A titre

d'exemple, la teneur résiduelle est généralement inférieure ou égale à 20%, de préférence inférieure ou égale à 10%.

A ce stade, l'association obtenue par séchage peut se trouver sous la forme de billes sensiblement sphériques. Cette variante est particulièrement avantageuse lorsque les particules minérales sont choisies parmi les oxydes. On pourra se référer aux conditions décrites dans les demandes de brevets EP 520 862, EP 670 813, EP 670 814.

Le produit résultant peut, si nécessaire et de manière à limiter le phénomène de poussierage, être mis en contact avec un mélange comprenant une huile minérale et éventuellement un polymère. L'huile minérale peut être, par exemple, une huile naphthénique. Le polymère est de préférence un polymère ou copolymère d'éthylène, de propylène, et éventuellement d'un diène (tel que l'hexadiène ou encore l'éthylidènenorbornène), dans lequel la teneur en éthylène est de 60 à 90 % en poids, la teneur en propylène de 10 à 35 % en poids et celle du diène, s'il est présent, de 2 à 10 % en poids. On pourra se reporter notamment à la demande internationale PCT/GB96/03222.

Le produit séché peut si nécessaire, subir une étape de broyage ou de désagglomération.

Si on le souhaite, il est possible de mettre en oeuvre une étape de mise en forme du produit séché, pour le rendre plus pratique d'utilisation. Ainsi, il est possible d'effectuer entre autres, une granulation, une compaction, une extrusion.

Ces opérations sont parfaitement classiques pour l'homme de l'art. Elles consistent en général, dans le cas de la granulation ou de l'extrusion, à ajouter la quantité requise d'un liant qui est choisi parmi les composés compatibles avec les compositions dans lesquelles l'association est utilisée ultérieurement, à granuler ou extruder l'ensemble dans des appareillages classiques, puis à sécher le produit résultant, si nécessaire.

Quant à la compaction, on la réalise habituellement en soumettant à une forte pression l'association, éventuellement en présence d'un liant approprié selon l'utilisation ultérieure de cette dernière.

A titre de liant, on peut citer notamment le polyéthylène glycol, l'acide stéarique.

L'association selon l'invention, éventuellement après mise en forme, se présente habituellement sous une forme sèche dont la taille des objets qui la composent est comprise entre 0,5 μ m et 5 mm ; plus particulièrement entre 5 μ m et 5 mm.

L'association selon l'invention peut être utilisée dans de nombreux domaines.

De manière avantageuse, l'association selon l'invention est utilisée dans les compositions à base de polymères ou de copolymères, notamment au titre de charges renforçantes. Dans la suite, on ne fera référence, pour des questions de simplification

du texte, qu'à des polymères, sachant que par ce terme, on couvre à la fois les polymères, les copolymères, leurs alliages ou leurs mélanges.

Parmi les polymères convenables, on peut citer les élastomères, les polymères ou copolymères, présentant une température de transition vitreuse est comprise entre
5 -150°C et +20°C.

A titre de composés convenables, on pourra citer, sans toutefois avoir l'intention de s'y limiter, les élastomères ou (co)polymères de synthèse ou des produits naturels. Par exemple, on peut citer le caoutchouc naturel, les polymères ou copolymères dérivant de monomères aliphatiques ou aromatiques, comprenant au moins une
10 insaturation, tels que, notamment, l'éthylène, le propylène, le butadiène, l'isoprène, le styrène ; le polyacrylate de butyle, ou leurs associations. Les élastomères silicones peuvent de même convenir à la réalisation de la présente invention, ainsi que les polymères halogénés, dont le PVC et les élastomères halogénés.

Selon la présente invention, on met en forme un mélange comprenant la
15 l'association microfibrilles et particules minérales, le polymère et le cas échéant des additifs adaptés à l'application. Ainsi, les compositions de polymères pourront comprendre, des accélérateurs de vulcanisation dans le cas particuliers des élastomères, des agents de couplages, des plastifiants, etc.

La proportion volumique représentée par l'association selon invention dans la
20 composition de polymère peut varier dans une large gamme, voire, dans certaines applications, représenter une quantité plus élevée que de polymère. Cependant, à titre plus particulier, le volume de l'association selon invention représente 0,1 à 50 % par rapport au volume de polymère, éventuellement comprenant les additifs précités. De préférence, ce volume représente 0,1 à 25 % du volume de polymère, éventuellement
25 comprenant les additifs précités.

Il est à noter, et cela constitue un avantage supplémentaire de la présente invention, que l'association selon l'invention peut être mise en oeuvre indifféremment avec un polymère en masse, avec un latex de polymère ou bien une solution de polymère. Il est précisé que par latex, on entend des suspensions de polymère dans
30 l'eau ou tout autre liquide dispersant approprié.

En effet, contrairement aux agents à base de fibres ou de microfibrilles connus, l'association selon l'invention est parfaitement adaptée à la composition de polymère et s'y disperse parfaitement, quelle que soit la forme de la composition.

La mise en forme du polymère comprenant l'association selon l'invention est
35 classique dans le domaine.

Ainsi, dans le cas où l'élastomère n'est pas sous forme de latex, on prépare un mélange homogène de l'association selon l'invention et de l'élastomère, au moyen, entre autres, de tout type de malaxeur connu.

On met en forme ledit mélange par moulage ou extrusion notamment, et l'on effectue, si nécessaire, un traitement thermique à une température inférieure à la température de dégradation de l'association selon l'invention. C'est plus particulièrement le cas de la vulcanisation des élastomères. Habituellement, la

5 température de l'opération est inférieure à 170°C.

Dans le cas où le polymère se présente sous forme de latex ou de solution, on effectue le mélange du latex ou de la solution, avec l'association selon l'invention, puis on élimine la phase liquide, de manière classique. Le produit résultant peut être ensuite mis en forme de manière classique.

10 Les articles à base de polymères et comprenant l'association selon l'invention, ainsi obtenus, peuvent être employés comme plastiques techniques ou élastomères techniques, dans des applications aussi variées que dans le domaine de l'automobile. Ils peuvent par exemple être employés dans toute partie du pneumatique et plus particulièrement les flancs et la bande de roulement. Lesdits articles peuvent de même

15 être utilisés en tant que séparateurs de batteries, comme semelles de chaussures, comme pièces pour appareils électroménagers, etc.

Ainsi, la présente invention permet d'obtenir des articles dans lesquels le polymère est un élastomère ou un alliage ou mélange d'élastomères, et de préférence vulcanisé, qui peuvent être utilisés dans toute partie du pneumatique.

20 La présente invention permet de même de préparer des articles à base de polymères ou copolymères, dont la température de transition vitreuse est comprise entre -150°C et +20°C, qui peuvent, entre autres être utilisables en tant que séparateur de batterie.

25

Des exemples concrets mais non limitatifs de l'invention vont maintenant être présentés.

30 **EXEMPLE 1**

Cet exemple illustre la préparation d'une association selon l'invention, comprenant de la silice précipitée et des microfibrilles de cellulose.

On met en oeuvre l'exemple 12 du brevet européen EP 520 862, jusqu'à obtenir

35 une bouillie de silice précipitée qui est filtrée et lavée au moyen d'un filtre presse de façon à récupérer un gâteau de silice dont la perte au feu est de 79% (21% de teneur en silice).

Ce gâteau est ensuite fluidisé par action mécanique et chimique via ajout d'une quantité d'aluminate de sodium correspondant à un rapport pondéral Al/SiO_2 de 3000 ppm. La suspension ainsi obtenue présente ainsi un pH de 6,3 et une teneur en silice précipitée proche de 21% en masse.

5

A 2641 g de la suspension ci-dessus, on ajoute 2419 g d'eau et de 1300 g de pulpe de microfibrilles de cellulose.

Cette pulpe est obtenue selon le procédé décrit dans la demande de brevet EP 726 356, conformément à l'exemple 20 avant concentration, à l'exception que la teneur en matières sèches de la suspension est de 2,3 %.

10

On homogénéise la suspension de silice et de microfibrilles avec un RAYNERI, pour obtenir une suspension avec une teneur en silice précipitée de 9 %. Le ratio massique microfibrilles/silice est de l'ordre de 5,4 %.

Cette suspension est atomisée sur atomiseur à turbine APV.

15

Le produit obtenu présente :

- * une surface BET de $165 \text{ m}^2/\text{g}$
- * un volume poreux total de $3,2 \text{ ml/g}$
- * diamètre médian des pores de 24 nm .

20

NB : Le volume poreux est mesuré par porosimétrie au mercure, les diamètres des pores étant calculés par la relation de Washburn avec un angle de contact θ de 140° et une tension superficielle γ de 484 Dynes/cm . Les mesures de porosité sont faites sur des produits séchés à 150°C sous une pression de 1 Pa . Le volume poreux V_p est relatif aux pores dont le rayon est inférieur à $1 \mu\text{m}$; le diamètre médian des pores correspond au maximum de la dérivée de la courbe $V = f(\log d)$ pour la partie relative aux mésopores (marche de porosité pour les pores de diamètre inférieur à $0,1 \mu\text{m}$).

25

EXEMPLE 2

Cet exemple a pour objet l'obtention de particules de silice précipitée seule (référence).

30

A 4797 g de suspension décrite dans l'exemple 1, on ajoute 6205 g d'eau afin de former une suspension présentant une teneur à 9 % en silice précipitée.

35

Cette suspension est atomisée sur un atomiseur à turbine APV dans les mêmes conditions que pour l'exemple précédent.

Le produit obtenu présente :

- * une surface BET de 165 m²/g
- * un volume poreux total de 3,5 ml/g
- * diamètre médian des pores de 25 nm.

5 On constate que les produits des exemples 1 et 2 présentent des texture et surface similaires.

EXEMPLE 3

10 Cet exemple a pour objet l'évaluation des propriétés des élastomères comprenant les produits issus des exemples 1 (composition A) et 2 (composition B).

On prépare deux compositions d'élastomères suivantes :

	A	B
SBR(*)	100	100
silice ex.2	-	58
association ex.1	60,9	-
Si69	4,6	4,6
Diphénylguanidine	1,45	1,45
Acide Stéarique	1,1	1,1
Oxyde de Zinc	1,82	1,82
Antioxydant (**)	1,45	1,45
Sulfénamide(***)	1,3	1,3
Soufre	1,1	1,1

Les quantités sont exprimées en poids pour cent parties d'élastomère.

15 (*) Copolymère styrène butadiène synthétisé en solution (SBR Buna VSL 5525-1) contenant 27,3% d'huile.

(**) Antioxydant : N-(1,3-diméthyl-butyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine.

(***) Sulfénamide : N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfénamide

20 Chaque composition est réalisée par un travail thermo-mécanique dans un malaxeur interne de 1 litre, en deux étapes, pour une vitesse moyenne des palettes de 80 tours par minute, jusqu'à atteindre une température de 160°C à la fin de chacune de ces deux étapes, et suivies d'une étape de finition sur mélangeur externe. La vulcanisation des compositions est adaptée aux cinétiques de vulcanisation de chaque mélange.

Les propriétés physiques des mélanges sont consignées dans le tableau ci-dessous.

	A	B
ML1+4	64	61
retrait	20 %	27 %
Module 100%	4,1	2,5
Module 300%	13,9	13
déformation rupture	420 %	410 %
contrainte rupture(MPa)	20,9	18,9

Les mesures sont effectuées selon les méthodes suivantes :

- 5 Viscosité Mooney : ML1+4 selon la norme NF T43005

Retrait :

Appareillage : On utilise un mélangeur à cylindres MAL ATC 01 (en calandrage - vitesse cylindre avant -cylindre arrière est de 18 tours par minutes).

Température : 20°C.

- 10 Ecartement des guides : 10 cm,

Ecartement des cylindres : 2 cm (bousselet environ 1 cm).

Mode opératoire : Laisser mancher 30 secondes 220g de mélanges. Couper 10 fois aux 2/3 (5 à gauche - 5 à droite). Au bout de 2 minutes, écarter les cylindres jusqu'à disparition complète du bousselet. Coupler le mélange sur toute la largeur.

- 15 Laisser reposer 24 heures la bande de caoutchouc sur une table talquée et mesurer la longueur de la bande.

Le retrait est alors donné par $(D-L)/D \times 100$, formule dans laquelle D représente la circonférence du cylindre et L la longueur de la bande après 24 heures de repos.

- 20 Traction : les modules sont mesurés selon la norme NF T46002. Il est à noter que le module à 100 %, dans les métiers du caoutchouc, fait référence à la contrainte mesurée à 100% de déformation en traction ; le module 300% fait référence à la contrainte mesurée à 300% de déformation en traction.

- 25 D'après le tableau récapitulatif, on constate que la composition contenant l'association de silice et de microfibrilles selon l'invention conduit à une contrainte mécanique nettement plus élevée autour de 100% de déformation par rapport à la composition de référence. Cela signifie que les microfibrilles ont été dispersées de manière homogène dans l'élastomère.

En outre, comme l'illustre la figure, l'évolution du module sécant (défini comme le rapport de la contrainte à une déformation ϵ sur la déformation ϵ) en fonction de la déformation, les modules sont améliorés jusqu'à plus de 300% de déformation.

- 5 Il est remarquable de constater que le gain en module de la composition d'élastomère comprenant l'association selon l'invention se produit sans nuire à la rhéologie ni à la résistance à la rupture.

- 10 Par ailleurs, les mélanges ainsi obtenus présentent une meilleure résistance au retrait que la composition témoin, ne comprenant que la silice, ce qui est un avantage en terme de mise en forme par extrusion ou calandrage en particulier.

REVENDICATIONS

1. Association se présentant sous forme sèche, comprenant des microfibrilles dont le
5 diamètre est inférieur à 0,8 μm , et des particules minérales.
2. Association selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les microfibrilles présentent un diamètre inférieur à 0,5 μm .
- 10 3. Association selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que les microfibrilles présentent un diamètre compris entre 0,5 et 10 nm.
4. Association selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport longueur/diamètre est supérieur ou égal à 15, plus particulièrement
15 supérieur ou égal à 20.
5. Association selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les microfibrilles sont des microfibrilles de cellulose.
- 20 6. Association selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les microfibrilles de cellulose sont d'origine végétale, bactérienne ou encore animale.
7. Association selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les microfibrilles sont essentiellement amorphes.
25
8. Association selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les microfibrilles sont constituées d'au moins 80% de parois primaires.
9. Association selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les microfibrilles sont chargées en surface en acides carboxyliques et en polysaccharides acides, seuls ou en mélange.
30
10. Association selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les microfibrilles sont associées à au moins un additif choisi parmi la cellulose carboxylée, les polysaccharides naturels, les polyols.
35
11. Association selon la revendication précédente caractérisée en ce que les microfibrilles de cellulose sont en outre associées à au moins un co-additif choisi parmi

les monomères ou oligomères osidiques ; les composés de formule $(R^1R^2N)COA$, formule dans laquelle R^1 ou R^2 , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_{10} , A représente l'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{10} , ou encore le groupement R^1R^2N avec R^1 , R^2 , identiques ou différents, représentant l'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_{10} ; les tensioactifs cationiques ou amphotères ; ces additifs pouvant être utilisés seuls ou en mélange.

12. Association selon l'une quelconque des 1 à 4, caractérisée en ce que les microfibrilles sont des microfibrilles céramiques.

10

13. Association selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les microfibrilles sont des microfibrilles d'amiante, de titanate ou d'alumine.

14. Association selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les microfibrilles sont microfibrilles organiques, comme des microfibrilles d'alcools polyvinyliques ou de polyamides.

15

15. Association selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules minérales sont choisies parmi les oxydes ou hydroxydes d'éléments des colonnes IIA, IIB, IIIB, IVA, IVB, VB de la classification périodique des éléments

20

16. Association selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les particules minérales sont des oxydes ou hydroxydes de titane, d'aluminium, de silicium, de zinc, de calcium, de magnésium, ou leurs combinaisons.

25

17. Association selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules minérales sont choisies parmi les carbonates, les hydrogénocarbonates, les phosphates de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

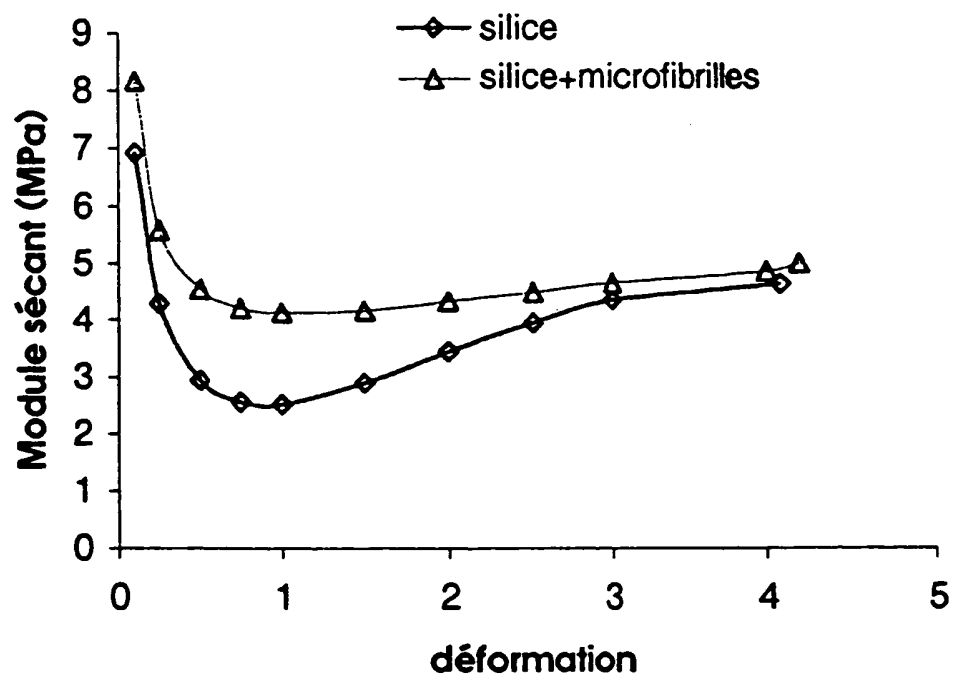
30

18. Association selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules minérales sont choisies parmi les composés du cérium.

19. Association selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules minérales présentent une surface spécifique supérieure à $30 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence comprise entre 50 et $400 \text{ m}^2/\text{g}$.

35

20. Association selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité de microfibrilles, est comprise entre 0,1 et 100 g, plus particulièrement entre 1 et 10 g, pour 100 g de particules minérales.
- 5 21. Association selon l'une quelconque des revendications précédentes se présentant sous forme sèche, comprenant des microfibrilles dont le diamètre est inférieur à 0,8 μm susceptible d'être obtenue en préparant une suspension comprenant les microfibrilles et les particules minérales, que l'on sèche.
- 10 22. Procédé de préparation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que l'on prépare une suspension comprenant les microfibrilles et les particules minérales, que l'on sèche.
- 15 23. Utilisation de l'association selon l'une quelconque des revendications 1 à 21 dans les polymères.
- 20 24. Utilisation de l'association selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le polymère est choisi parmi les élastomères, les polymères ou copolymères présentant une température de transition vitreuse est comprise entre -150°C et $+20^{\circ}\text{C}$, leurs alliages ou leurs mélanges.
- 25 25. Article à base de polymères comprenant l'association selon l'une quelconque de revendications 1 à 21.
26. Article selon la revendication 25, caractérisé en ce qu'il est à base d'élastomères, de polymères ou copolymères présentant une température de transition vitreuse est comprise entre -150°C et $+20^{\circ}\text{C}$, leurs alliages ou leurs mélanges.



FIGURE

